

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 660 792 A5

⑤① Int. Cl.4: G 01 N 17/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

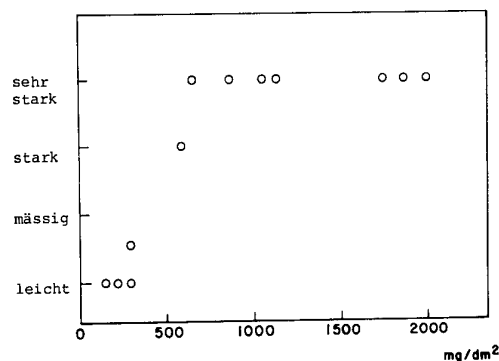
⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑮① Gesuchsnummer:	6253/82	⑦③ Inhaber:	General Electric Company, Schenectady/NY (US)
⑮② Anmeldungsdatum:	26.10.1982		
⑮③ Priorität(en):	30.10.1981 US 316757	⑦② Erfinder:	Cheng, Bo-Ching, Fremont/CA (US) Adamson, Ronald Bert, Fremont/CA (US)
⑮④ Patent erteilt:	15.06.1987		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.06.1987	⑦④ Vertreter:	Dr. A. R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤④ **Verfahren zum Bestimmen der relativen Knotenkorrosionsfestigkeit einer Zirkoniumlegierung.**

⑤⑦ Das Verfahren zum Bestimmen der relativen Knotenkorrosionsfestigkeit von Zirkoniumlegierungen in einer Umgebung eines wassergekühlten Kernspaltungsreaktors wird in drei Stufen durchgeführt.

Erstens wird ein Probekörper einer Dampfatmosfera von 300 bis 420 °C während mindestens 5 Stunden ausgesetzt. Danach wird er bei einer Dampftemperatur von 490 bis 520 °C während mindestens 12 Stunden geprüft. Schliesslich wird der Probekörper auf eine Knoten-Korrosionsbildung, beispielsweise aufgrund einer Gewichtszunahme, untersucht.



Gewichtszunahme durch Korrosion aufgrund der Behandlung mit Dampf im Laboratorium

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Bestimmen der relativen Knotenkorrosionsfestigkeit einer Zirkoniumlegierung in einer Umgebung eines wassergekühlten Kernspaltungsreaktors, gekennzeichnet durch folgende Stufen:

a) Aussetzen eines Probekörpers einer Zirkoniumlegierung gegenüber einer Dampfatosphäre bei einer Temperatur von 300 bis 420°C für eine Dauer von mindestens 5 Stunden,

b) Aussetzen des Probekörpers einer Dampfatosphäre bei einer Temperatur von 450 bis 520°C während einer Dauer von mindestens 12 Stunden und

c) Feststellen irgendwelcher Knotenkorrosionsbildung an dem dem Dampf ausgesetzten Probekörper.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Probekörper der Dampfatosphäre der Stufe a) während einer Dauer von 5 bis 15 Stunden ausgesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Probekörper der Dampfatosphäre der Stufe b) während einer Dauer von 12 bis 30 Stunden ausgesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Probekörper einer Dampfatosphäre in einem Autoklaven unter einem Druck von 70 bis 105 Bar bei einer Temperatur von 300 bis 420°C während einer Dauer von 5 bis 10 Stunden ausgesetzt wird, wonach eine Behandlung bei einer Temperatur von 450 bis 520°C während einer Dauer von 16 bis 24 Stunden stattfindet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Feststellung gemäss c) durch Bestimmung einer Gewichtszunahme des dem Dampf ausgesetzten Probekörpers erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Probekörper dem Dampf bei einer Temperatur von 400°C für eine Dauer von 5 bis 15 Stunden und danach Dampf bei einer Temperatur von 500°C während 12 bis 30 Stunden ausgesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Probekörper einer Dampfatosphäre von 400°C während 8 bis 10 Stunden und danach dem Dampf bei einer Temperatur von 500°C für eine Dauer von 16 bis 24 Stunden ausgesetzt ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zirkoniumlegierung des Probekörpers zu mindestens 95 Gew.% aus Zirkonium zusammengesetzt ist und sie bis zu 0,2 Gew.% Zinn, bis zu 0,5 Gew.% Eisen, bis zu 0,5 Gew.% Chrom und 0 bis 0,15 Gew.% Nickel enthält.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen der relativen Knotenkorrosionsfestigkeit einer Zirkoniumlegierung in einer Umgebung eines wassergekühlten Kernspaltungsreaktors.

Zirkoniumlegierungen werden in weitem Masse für Kernkomponenten und Bauteile von wassergekühlten Kernspaltungsreaktoren benutzt, da sie neben anderen brauchbaren Eigenschaften für einen solchen Einsatz einen geringen Wirkungsquerschnitt für Neutronen aufweisen (s. z.B. US-PS 4 212 686). Es sind verschiedene Zirkoniumlegierungen, hauptsächlich für die Anwendung in Kernreaktoren, entwickelt und vertrieben worden. Typisch für solche Zirkoniumlegierungen sind die unter der Handelsbezeichnung Zircaloy-2 und Zircaloy-4 erhältlichen Materialien (vgl. die US-PS 2 772 964 und 3 148 055). Eine niobhaltige Zirkoniumlegierung zum Einsatz für Kernreaktoren ist in der US-PS 3 150 972 und 4 212 686 beschrieben.

Die Zircaloy enthalten mindestens etwa 95 Gew.% Zirkonium und schliessen bis zu etwa 2,0 Gew.% Zinn, bis zu etwa 0,5 Gew.% Eisen, bis zu etwa 0,5 Gew.% Chrom und 0 bis zu etwa 0,15 Gew.% Nickel ein.

Der Grad der Korrosionsanfälligkeit eines Materials ist ein kritischer Faktor hinsichtlich seines Einsatzes oder seiner Leistungsfähigkeit in einem wassergekühlten Reaktor. In einer Reaktor Umgebung bildet sich auf Zirkoniumlegierungen normalerweise gleichmässig und oberflächlich ein relativ unschädliches dunkles Oberflächenoxid. Dieses sogenannte schwarze Oxid schützt das darunter liegende Metall, und es verdickt sich langsam mit zunehmendem Aufenthalt im Reaktor. Die Zirkoniumlegierung kann aber auch nachteilige Korrosionsknötchen bilden, die manchmal auch als Korrosionspusteln bezeichnet werden. Die knötchenartige Korrosion breitet sich rasch sowohl hinsichtlich der Fläche als auch der Tiefe über die Legierungsoberfläche aus und sie kann unter gewissen Umständen die Integrität der Legierung beeinträchtigen. Die Knötchenkorrosion führt zu einem weissen Oxid, das um ein Mehrfaches rascher wachsen kann, als das unschädliche schwarze Oberflächenoxid, und es bildet eine dicke weisse Oxidschicht, die neben anderen Beeinträchtigungen die Wärmeübertragung behindert.

Der Grad, zu dem Zirkoniumlegierungen anfällig sind für Knötchenkorrosion, wenn sie der Umgebung eines wassergekühlten Reaktors ausgesetzt sind, ist abhängig von mehreren oder einer Kombination von Faktoren, die die jeweilige Legierungszusammensetzung und deren Gefüge einschliessen sowie die Temperaturen, die während des Betriebes im Reaktor herrschen (vgl. z.B. die US-PS 3 150 972, 3 261 682 und 4 212 686).

Wie in der US-PS 4 238 251 ausgeführt, gibt es eine augenscheinliche Beziehung zwischen dem Gefüge einer Zirkoniumlegierung und ihrer Beständigkeit gegenüber Knötchenkorrosion in einer Reaktor Umgebung.

Zur Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Korrosion sowie um andere wichtige Eigenschaften solcher Legierungen zum Einsatz in Reaktoren zu verbessern, ist die Beeinflussung des Gefüges von Zirkoniumlegierungen durch Glühen vorgeschlagen worden. So schlagen die US-PS 2 736 651, 2 894 866 und 3 884 728 das Umformen des Gefüges gewisser Zirkoniumlegierungen vor, um deren strukturelle Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit beim Einsatz in einen Reaktor zu verbessern.

Es wurde jedoch festgestellt, dass sich das Gefüge von Zirkoniumlegierungen und damit auch deren Korrosionsanfälligkeit häufig ändert. Unterschiedliche oder nicht gleichförmige Gefüge innerhalb einer Legierung können von einer fehlerhaften oder unvollständigen Glühbehandlung, von einer Metallverarbeitung oder von Herstellungsschritten einschliesslich der Querschnittsverminderung oder dem Ziehen, dem Formen oder Schneiden und dem Schweiessen herühren.

Es gibt also hinsichtlich des Grades der Korrosionsanfälligkeit für Reaktorkomponenten, wie Brennstoffhüllen und -kanäle, die aus einer Zirkoniumlegierung hergestellt sind, einen weiten Spielraum bzw. eine grosse Unsicherheit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Mittels zur Bestimmung der relativen Knotenkorrosionsfestigkeit von Zirkoniumlegierungen. Dabei soll die Korrosionsanfälligkeit von Zirkoniumlegierungen hinsichtlich ihres Einsatzes in wassergekühlten Kernspaltungsreaktoren untersucht werden.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäss mit den Merkmalen im Kennzeichnungsteil des ersten Anspruches gelöst.

Dabei wird ein Probekörper aus der Legierung einem Hochdruckdampf ausgesetzt, der nacheinander bei zwei verschiedenen Temperaturniveaus angewendet wird, wobei man

danach irgendwelche sich daraus ergebende physikalische Änderungen auswertet.

Bei der Durchführung des Verfahrens wird vorzugsweise ein Probekörper aus einer Zirkoniumlegierung von Schmutz- und Fremdstoffen gereinigt und das Gewicht des Probekörpers genau bestimmt. Das Reinigen kann in üblicher Weise erfolgen, z.B. mittels eines Säurebades oder dem sogenannten Abbeizen, gefolgt von einem Spülen in Wasser.

Die Zeichnung zeigt eine graphische Darstellung einer Beziehung zwischen der Korrosion, die in einem Reaktor auftritt, mit der, die durch das erfindungsgemässe Verfahren erzeugt wird.

Der Legierungsprobekörper wird dann dem Dampf in einem Autoklaven bei einem Druck im etwaigen Bereich von 70 bis 105 Bar (entsprechend etwa 1000 bis etwa 1500 psig) ausgesetzt. Die Temperatur des Dampfes wird auf anfänglich etwa 300 bis 420°C gebracht und für eine Dauer von mindestens etwa 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach erhöht man die Temperatur des Dampfes auf etwa 490 bis etwa 520°C für eine Dauer von mindestens etwa 12 Stunden. Spezifische Perioden für die wirksame Dampfbehandlung umfassen nach dem Aufheizen auf die erwünschte Temperatur etwa 5 bis etwa 15 Stunden bei dem anfänglichen Temperaturniveau von 300 bis 420°C für die erste Behandlungsphase und etwa 12 bis 30 Stunden für die nachfolgende Behandlungsphase bei der Temperatur von 490 bis 520°C.

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens umfasst eine anfängliche Dampftemperatur in der Grössenordnung von etwa 410°C für eine Dauer von etwa 8 bis 10 Stunden, gefolgt von einer Dampftemperatur in der Grössenordnung von etwa 510°C für eine Dauer von etwa 16 bis 24 Stunden.

Nach dem Herausnehmen des Probekörpers aus dem Autoklaven und dem Abkühlen auf Umgebungsbedingungen wird er gewogen und eine auftretende Gewichtszunahme bestimmt. Der behandelte Probekörper kann auch visuell hinsichtlich der Bildung von Knötchenkorrosion auf seiner Oberfläche untersucht werden.

Eine Gewichtszunahme des Probekörpers aufgrund des vorgenannten Verfahrens von merklich mehr als etwa 300 bis 400 mg/100 cm² der Oberfläche zeigt an, dass die Zirkoniumlegierung, wie Zircaloy-2, für Knötchenkorrosion anfällig sein kann.

Die Zeichnung zeigt diesen Punkt durch Vergleich der Leistungsfähigkeit eines Rohres aus Zircaloy-2 im Laboratorium und im Reaktor. Die Zeichnung zeigt eine Beziehung zwischen der im Reaktor auftretenden Knötchenkorrosion und der Gewichtszunahme, die im Laboratorium unter Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens erhalten wurde, wobei dieses bei 410°C und 510°C mit Brennstoffstäben aus Zircaloy-2 ausgeführt wurde. Auch zeigte die Bildung von Korrosionsknötchen auf etwa 20 bis 30% der Oberfläche des Probekörpers aufgrund des vorgenannten Verfahrens, dass die Legierung anfällig für die schädliche Knötchenkorrosion sein kann.

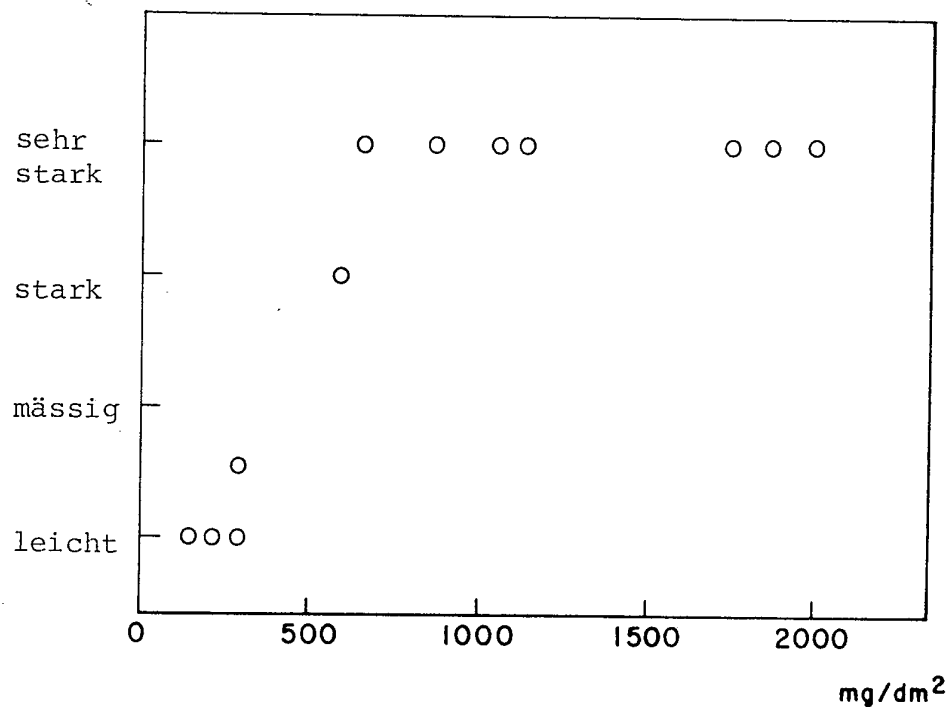
Im folgenden wird eine bevorzugte Ausführungsform im einzelnen beschrieben: Von einem rohrförmigen Behälter für Kernbrennstoff aus einer Zircaloy-Legierung wurde eine Testprobe geschnitten, entgratet und gereinigt. Etwa vorhandenes Oberflächenoxid sollte mit einem Sandpapier entfernt werden. Das Reinigen umfasste das Ätzen in einer Säurelösung, die z.B. 2,5 bis 5 Vol.% konzentrierter Fluorwasserstoffsäure HF, 45 Vol.% konzentrierter Salpetersäure HNO₃ und als Rest destilliertes Wasser enthielt.

Nach dem Ätzen wurde die Probe gewaschen, getrocknet und auf 0,2 mg genau gewogen.

Die so vorbereitete Probe wurde in einen Autoklaven gehängt, indem man Dampf einführte und anschliessend das ganze System zu einem Gleichgewicht bei 410°C und einem Druck von etwa 105 Bar (entsprechend etwa 1500 psig) brachte. Dieses Temperatur/Druck-Gleichgewicht der Dampf-atmosphäre wurde für die erste Phase etwa 8 Stunden lang aufrechterhalten und danach für die folgende Phase die Temperatur erhöht.

Nach Erreichen einer Temperatur von 510°C wurde das System wieder zum Gleichgewicht gebracht und für etwa 16 Stunden bei der Temperatur von etwa 510°C und dem Druck von etwa 105 Bar (entsprechend etwa 1500 psig) gehalten.

Nach Beendigung der Dampfbehandlung bei beiden Temperaturen wurde der Autoklav auf Umgebungsbedingungen gebracht, die Testprobe herausgenommen, getrocknet und gewogen und visuell untersucht, wobei eine etwa aufgetretene Gewichtszunahme bestimmt und die Probe auf Bildung von Korrosionsknötchen untersucht wurde.



Gewichtszunahme durch Korrosion aufgrund der
Behandlung mit Dampf im Laboratorium